

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 6 - 1 8 8 0 3 0	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 188030
(43) 【公開日】 平成 6 年 (1994) 7 月 8 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) July 8 day
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池	(54) [Title of Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
(51) 【国際特許分類第 5 版】	(51) [International Patent Classification 5th Edition]
H01M 10/40            Z	H01M 10/40            Z
B	B
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 4	[Number of Claims] 4
【全頁数】 3	[Number of Pages in Document] 3
(21) 【出願番号】 特願平 4 - 3 5 5 9 4 3	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 355943
(22) 【出願日】 平成 4 年 (1992) 12 月 18 日	(22) [Application Date] 1992 (1992) December 18 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000006688	[Applicant Code] 000006688
【氏名又は名称】 株式会社ユアサコーポレーション	[Name] YUASA CORPORATION (DB 69-055-9349)
【住所又は居所】 大阪府高槻市城西町 6 番 6 号	[Address] Osaka Prefecture Takatsuki City Josai-cho 6-6
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 香川 博	[Name] Kagawa Hiroshi
【住所又は居所】 大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユアサコーポレーション内	[Address] Inside of Osaka Prefecture Takatsuki City Josai-cho 6-6 Yuasa Corporation (DB 69-055-9349)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 野田 智彦	[Name] Noda Tomohiko
【住所又は居所】 大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユアサコーポレーション内	[Address] Inside of Osaka Prefecture Takatsuki City Josai-cho 6-6 Yuasa Corporation (DB 69-055-9349)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】村田 和雄

[Name] Murata Kazuo

【住所又は居所】大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社  
(57) 【要約】

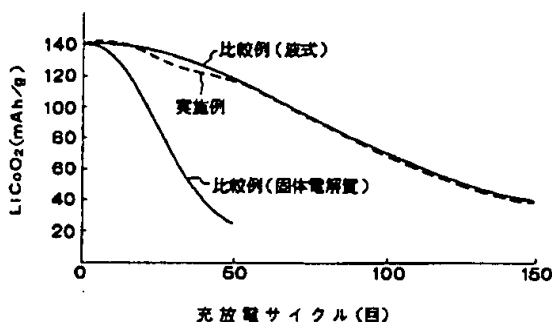
(57) [Abstract]

【目的】 有機固体電解質を含む非水電解質電池の充電放電サイクル特性、自己放電の低減、エネルギー効率の向上及び電池の安全性向上など電池の信頼性の向上を計ることを目的とする。

[Objective] Charge-discharge cycle property of nonaqueous electrolyte battery which includes organic solid electrolyte, it designates that improvement of reliability of battery such as decrease of self discharging, improvement of energy efficiency and safety improvement of battery is assured as object.

【構成】 有機固体電解質と、遊離した液状の電解液とを共存せしめた非水電解質電池とすることにより上記目的を達成できる。

[Constitution] Above-mentioned objective can be achieved by making nonaqueous electrolyte battery which coexists with electrolyte solution of liquid which separates with organic solid electrolyte.



【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 有機固体電解質と、遊離した液状の電解液とを共存せしめたことを特徴とする非水電解質電池。

[Claim 1] Nonaqueous electrolyte battery which designates that it coexists with electrolyte solution of the liquid which separates with organic solid electrolyte, as feature.

【請求項2】 前記有機固体電解質が、正極又は負極の表面を覆っていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

[Claim 2] Aforementioned organic solid electrolyte, nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 1 which designates that surface of positive electrode or negative electrode has been covered as feature.

【請求項3】 前記正極又は負極が、インターカレーションによりリチウムイオンの出し入れを行う物質であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解質電池。

[Claim 3] Aforementioned positive electrode or negative electrode, nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 1 or 2 which designates that it is a substance which takes in and out lithium ion with the intercalation as feature.

【請求項4】 前記負極の面積が、正極の面積より大きく且つ有機固体電解質で被覆されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質電池。

[Claim 4] Surface area of aforementioned negative electrode, to be larger than surface area of the positive electrode and nonaqueous electrolyte battery which is stated in Claim 1, 2 or 3 which designates that it is covered with organic solid electrolyte as feature.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エレクトロニクス機器、電気自動車、玩具、アクセサリなどの分野に使われる非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の非水電解質電池としての液系と固体電解質系において、液系の電池では約500サイクル程の充電放電サイクルが得られているが、エネルギー効率の点から固体電解質系の電池では100～200サイクル程度しか達成されていない。即ち充電放電サイクルと共に正極活物質及び負極活物質の利用率が低下すること、及び自己放電が大きいことによるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは有機固体電解質を含む非水電解質電池の充電放電サイクル特性、自己放電の低減、エネルギー効率の向上及び電池の安全性向上など電池の信頼性の向上を計るものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するもので、有機固体電解質を含み且つ遊離した液状の電解液とを共存せしめたこと、前記有機固体電解質が正極又は負極の表面を覆っていること、前記正極又は負極がインターカレーションによりリチウムイオンの出し入れを行う物質であること、及び前記負極の面積が正極の面積より大きく且つ有機固体電解質で被覆されていることなどにより問題点を解決することを特徴とするものである。

【0005】

【作用】請求項1により電池の安全性を高めると共にイオン伝導性を高め、電池の性能信頼性を向上させる。即ち液系電解質の場合、負極活物質と正極活物質がセパレーターの微孔を通して直接接触し電池破損することが多く、固体電解質系では電解質が固体であるためイオンの伝導性が悪く抵抗が高くなり、高い電流が取り出せないなど安全性及び電池性能の点で問題がある。請求項2に

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding nonaqueous electrolyte battery which is used in electronics equipment, the electric car, toy and accessory or other field.

[0002]

[Prior Art] With battery of liquid type charge-discharge cycle about of approximately 500 cycle is acquired in liquid system and solid electrolyte system as conventional nonaqueous electrolyte battery, but with the battery of solid electrolyte type only 100 to 200 cycle extent it is achieved from point of the energy efficiency. Namely with charge-discharge cycle use ratio of positive electrode active material and negative electrode active material decreases, it is something due to fact that and self discharging are large.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention considering to above-mentioned problem, being something which you can do, purpose charge-discharge cycle property of nonaqueous electrolyte battery which includes organic solid electrolyte, is something which assures improvement of the reliability of battery such as decrease of self discharging, improvement of the energy efficiency and safety improvement of battery.

[0004]

[Means to Solve the Problems] As for this invention something which achieves above-mentioned object being, organic solid electrolyte implication and it coexisted with electrolyte solution of liquid which separates, Aforementioned organic solid electrolyte has been covered surface of positive electrode or negative electrode, the aforementioned positive electrode or negative electrode it is a substance which takes in and out lithium ion with intercalation, it is something which designates that problem is solved with etc being covered with organic solid electrolyte and surface area of aforementioned negative electrode to be larger than surface area of positive electrode and as feature.

[0005]

[Work or Operations of the Invention] As safety of battery is raised with Claim 1 it raises the ionic conductivity, performance reliability of battery improves. Namely in case of liquid electrolyte, negative electrode active material and positive electrode active material direct contact it does through micropore of separator and it becomes many times when the battery breakage it does, because with solid electrolyte system

より有機固体電解質を正極又は負極の表面を被覆することで、接触性を高めイオンの伝導性をよくする。また固体電解質が正極と負極の間隙を自由に動けないため内部短絡が防止され、安全性も高まる。また電池製作時に正極又は負極の表面に有機固体電解質を塗工することで、取扱い性が高まり厚さの制御も容易となる。さらに電池の組み立ても容易となる。請求項3により正極又は負極物質をリチウムのインターカレーション物質とすることで上記した安全性と、充電時の内部短絡を防止できる。さらに正極及び又は負極の活物質の利用率が従来に比べて高まった。これはリチウムイオンの移動ロスが少ないことによるもので電解質を固体と液体の共存系としたことに起因している。また電池を量産する場合の極板作製が印刷方式を採用でき、任意の形状の電池を生産できる。請求項4により負極面積を正極面積より大きくすることで、負極端部での電流集中によるリチウムの偏析が防止され電池内部短絡による寿命低下を防止する。また有機固体電解質を負極面に被覆することにより負極物質と有機固体電解質との接触が良くなりリチウムイオンの移動が良好となると共に偏析が防止でき電池の利用率及び安全性が向上する。

## [0006]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。リチウムインターカレーション能力をもつカーボン微粉末をPVdF（ポリフッ化ビニリデン）のN-メチルピロリドン溶液に分散させ、帯状銅箔に塗布し、N-メチルピロリドンを揮発させカーボン負極を作製した。またLiCoO<sub>2</sub>微粉末とアセチレンブラックを10:1の重量比で混合しておき、ゴム系樹脂（EPDM）のトルエン溶液に分散させ、帯状アルミニウム箔に塗布し、トルエンを揮発させLiCoO<sub>2</sub>正極を作製した。さらにγ-ブチラクトンに1モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解させた電解液と重量平均分子量1,000のポリエチレンオキシドジアクリレートとを約3:1の重量比で混合し、ガラス微粉を分散させ、ペースト状とした。次に該ペーストを上記負極上に塗布し、電子線を照射してペーストを硬化させ固体電解質とした。上記正極及び固体電解質/負極合体を重ね合わせて巻き込み、集電体を兼ねる円筒状（又は角形）電池容器内に挿入した。次にγ-ブチラクト

electrolyte is solid, the conductivity of ion to be bad resistance high, such as cannot remove the high current there is a problem in point of safety and the battery performance. organic solid electrolyte by fact that surface of positive electrode or negative electrode is covered, the contact property is raised and with Claim 2 conductivity of ion is improved. In addition solid electrolyte gap of positive electrode and negative electrode because it cannot move freely, internal short circuit is prevented, also safety increases. In addition by fact that at time of battery manufacturing organic solid electrolyte is painted in surface of positive electrode or negative electrode, handling property increases and also control of thickness becomes easy.

Furthermore also assembly of battery becomes easy. internal short circuit at time of safety and charge which were inscribed by fact that positive electrode or negative electrode substance is designated as intercalation substance of lithium with Claim 3 can be prevented. Furthermore use ratio of active substance of positive electrode and/or negative electrode it increased in comparison with past. This being something due to fact that portable loss of lithium ion is little electrolyte has originated in making copresent system of solid and liquid. In addition pole plate preparation when mass production it does battery be able to adopt printing system, battery of optional shape can be produced. By fact that it enlarges than positive electrode surface product, segregation of the lithium due to current concentration with negative electrode end is prevented negative electrode surface product by the Claim 4 and prevents lifetime decrease with battery internal short circuit. In addition as contact with negative electrode substance and organic solid electrolyte becomes good and by covering organic solid electrolyte in negative electrode surface movement of lithium ion becomes satisfactory, it can prevent segregation and use ratio and safety of the battery improve.

## [0006]

[Working Example(s)] Below, Working Example of this invention is explained. Dispersing carbon fine powder which has lithium intercalation capacity to N-methyl-pyrrolidone solution of PVdF (polyvinylidene fluoride), it applied to strip copper foil, volatilization did N-methyl-pyrrolidone and produced carbon negative electrode. In addition it mixed LiCoO<sub>2</sub> fine powder and acetylene black with weight ratio of the 10:1, dispersed to toluene solution of rubber type resin (EPDM), applied to strip aluminum foil, the volatilization did toluene and produced LiCoO<sub>2</sub> positive electrode. Furthermore it mixed polyethylene oxide diacrylate of electrolyte solution and weight average molecular weight 1,000 which melt the LiBF<sub>4</sub> of 1 mole/liter in - butyl lactone with weight ratio of approximately 3:1, dispersed glass fine powder, made paste. Applying said paste next on above-mentioned negative electrode, irradiating the electron beam and hardening paste it made solid electrolyte. Superposing above-mentioned positive electrode and solid

ンに1モル/lの $\text{LiBF}_4$ を溶解させた電解液を上記電池容器内に一定量注液(例えば真空含浸などの方法による。)した後、開口部を封口しAAサイズの非水電解質電池を作製した。なお電解液を過剰に注液した場合は含浸後に電解液を取り除いてもよい。

【0007】このような非水電解質電池を、電極の作用面積に対して1.5mA/cm<sup>2</sup>、4.1Vの定電流定電圧充電及び0.5mA/cm<sup>2</sup>、2.7Vの定電流放電を繰り返す充電放電サイクル試験を行った。

【0008】発明による電池性能比較を行うため、以下に比較電池の構成を説明する。正極及び固体電解質/負極合体を上記実施例と同様に作製し、且つそれらを重ね合わせて巻き込み、集電体を兼ねる円筒状(又は角形)電池容器内に挿入し、開口部を封口して比較例による電池を製した。この場合、本発明電池との違いは電池容器内に装填した後の電解液の補填がないことである。

【0009】さらに他の比較電池の構成を説明する。負極及び正極を前記した実施例と同様に作製した。次に該負極と正極の間にPP微多孔膜を挟み、それらを巻き込み集電体を兼ねる円筒状(又は角形)電池容器内に挿入した後、実施例と同様の電解液に界面活性剤を添加した電解液を一定量注液し電池を作製した。

【0010】これらの電池の充放電サイクルに対するエネルギー効率の変化を図1に示す。即ち、本発明の電池は従来の液系電解質にほぼ近いサイクル性能を示している。また固体電解質のみの系に対しては約3.1倍の性能向上となった。

【0011】

【発明の効果】上述したことから本発明は次に記載する効果を奏する。

(1) エネルギー効率が液系の電池とほぼ同等になった

electrolyte/negative electrode engaged body, it inserted into the cylinder (or square) battery container which combines entraining and current collector. electrolyte solution which melts  $\text{LiBF}_4$  of 1 mole/liter in  $\gamma$ -butyl lactone next the constant amount pouring liquid after (It depends on for example vacuum impregnation or other method.), opening was sealed inside above-mentioned battery container and nonaqueous electrolyte battery of AA size was produced. Furthermore when pouring liquid it does electrolyte solution in excess, after impregnating it is possible to remove electrolyte solution.

[0007] Constant current constant voltage charging of 1.5 mA/cm<sup>2</sup> and 4.1V and charge-discharge cycle test which repeats the constant current discharge of 0.5 mA/cm<sup>2</sup> and 2.7V were done this kind of nonaqueous electrolyte battery, vis-a-vis acting surface area of electrode.

[0008] In order to do battery performance comparison due to invention, constitution of comparison battery is explained below. It produced positive electrode and solid electrolyte/negative electrode closure in same way as the above-mentioned Working Example, and superposed those and it inserted into cylinder (or square) battery container which combines entraining and current collector, sealed the opening and made it did battery due to Comparative Example. In this case, difference with this invention battery loading after doing, is not to be compensation of electrolyte solution inside battery container.

[0009] Furthermore constitution of other comparison battery is explained. Were produced in same way as Working Example which negative electrode and the positive electrode before was inscribed. Putting between PP microporous membrane between said negative electrode and positive electrode next, those after inserting into cylinder (or square) battery container which combines entraining current collector, the constant amount pouring liquid it did electrolyte solution which adds surfactant to electrolyte solution which is similar to Working Example and produced battery.

[0010] Change of energy efficiency for charge-discharge cycle of these battery is shown in the Figure 1. Namely, battery of this invention has shown cycle performance which is almost close to conventional liquid electrolyte. In addition vis-a-vis system only of solid electrolyte it became performance improvement of approximately 3.1 times.

[0011]

[Effects of the Invention] This invention has effect which is stated next from fact that the description above it does.

(1) Energy efficiency almost became equal to battery of liquid

(2) 液系の電池に比べ安全性が高い。

(3) 固体電解質だけのものに比べ充放電サイクル性能が向上した。

(4) 電池生産性が向上した。

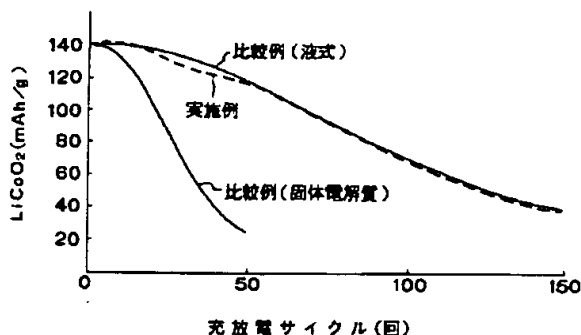
(5) 内部短絡による電池破損が少なくなった。

(6) 自動化が可能となった。

なお本発明においては円筒状の電池についての性能比較を行っているが、当然電池形状には限定されるものではなく、角型電池、シート状電池などに適用できる。なお正極及び負極の厚さ及び量、固体電解質及び電解液との厚さ及び量などの関係は電池サイズにより最適値が決定されるもので、特に限定するものではない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる実施例と比較例による電池の充放電サイクルに対するエネルギー効率の変化を比較する特性図である。



【図1】

type.

(2) Safety is high in comparison with battery of liquid type.

(3) Charge-discharge cycle performance improved in comparison with those just of solid electrolyte.

(4) Battery production characteristic improved.

(5) Battery breakage due to internal short circuit decreased.

(6) Automation became possible.

Furthermore regarding to this invention, it does performance comparison concerning the battery of cylinder, but it is not something which is limited naturally in battery shape, it can apply to rectangular battery and sheet battery etc. Furthermore thickness of thickness or quantity, the solid electrolyte or electrolyte solution of positive electrode and negative electrode or relationship of quantitative or other being something where optimum value is decided by battery size, are not something which especially it limits.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a characteristic graph which compares change of energy efficiency for charge-discharge cycle of the battery due to Working Example and Comparative Example which relate to this invention.

[Figure 1]